

## Estructura de la materia 3

### TEMA 1. REPASO. ATOMOS CON UN ELECTRON.

#### HIDROGENO

J. E. Miraglia

*Departamento de Física. Facultad de Ciencias Exactas  
y Naturales. Universidad de Buenos Aires. Argentina.*

(Dated: March 22, 2015)

#### Abstract

**UNIDADES ATOMICAS. ESTADOS LIGADOS.** Espacio de coordenadas. Espacio de los momento. **ATOMO HIDROGENOIDE.** Propiedades de la función de onda Culombiana. Espacio de coordenadas. Verificación de dos teoremas. Espacio de los momentos. **PSEUDO POTENCIALES CENTRALES Y MODELO DE ELECTRON INDEPENDIENTE**

**MATERIAL ADICIONAL.** Potenciales no centrales

**APENDICE 1.** Repaso. Propiedades del momento angular. **APENDICE 2.** Repaso. Armonicos esféricos, cúbicos y reales. Propiedades. **APENDICE 3.** La funcion hipegeométrica. Limite asintótico de la. hipegeométrica confluyente o degenerada. Kummer transformation. **APENDICE 4.** Algunas integrales de interés

**Falta:** incluir figuras. Corregir espanol, acentos, incluir referencias. Incluir Dirac, o no? incluir como ejemplos, potencial axial para nanotubos y planar para graphenos o jellium. No repasé los apéndices.

PACS numbers:

## I. UNIDADES ATOMICAS

En este capítulo vamos a trabajar con unidades atómicas por lo que hacemos

$$\hbar = e^2/4\pi\epsilon_0 = m_e = 1, \quad (1)$$

donde

$$\begin{aligned} \hbar &= 1.05459 \times 10^{-34} \text{ J seg} = \text{constante de Plank} \\ e &= 1.60219 \times 10^{-19} \text{ C} = \text{carga del electrón} \end{aligned} \quad (2)$$

$$m_e = 9.10953 \times 10^{-31} \text{ Kg} = \text{masa del electron}$$

En muchos libros (americanos) se usa generalmente el sistema gaussiano, donde ya se pone  $4\pi\epsilon_0 \equiv 1$ , (aquí  $\epsilon_0$  es la permitividad eléctrica) entonces en el sistema atómico gaussiano se resume a:  $\hbar = e = m_e = 1$ . Las unidades derivadas resultan

$$\begin{aligned} a_0 &= \frac{\hbar}{m_e e^2} = \text{unidad de longitud} = \text{radio de Bohr} = 5.29177 \times 10^{-11} \text{ m}, \\ t_0 &= \frac{m_e}{\hbar} a_0^2 = \text{unidad de tiempo} = 2.4189 \times 10^{-17} \text{ seg} = 24.189 \text{ attosec.} \\ \epsilon_0 &= \frac{\hbar^2}{m_e a_0^2} = \text{unidad de energía} = 4.35981 \times 10^{-18} \text{ Joule} \\ &= 27.21 \text{ eV, } \text{ eV} = \text{electrón Volts} \\ v_0 &= \frac{\hbar}{m_e a_0} = \text{unidad de velocidad} = 2.1877 \times 10^6 \text{ m/seg}, \\ c &= \text{velocidad de la luz} = 299\,792\,458 \text{ m/seg} = 137.037 v_0, \\ a_0^2 &= \left( \frac{\hbar}{m_e e^2} \right)^2 = \text{unidad de superficie} = 2.8002 \times 10^{-21} \text{ m}^2 \\ \nu_0 &= \frac{1}{t_0} = \text{unidad de frecuencia} = 4.1341 \times 10^{16} \text{ seg}^{-1}, \\ k_B &= \text{constante de Boltzman} = 3.1668 \times 10^{-6} / \text{Kelvin} = 8.6173 \times 10^{-5} \text{ eV/Kelvin}, \\ E_0 &= \frac{e}{a_0^2} = \text{unidad de campo electrico} = 5.142 \times 10^{11} \text{ Volts/m.} \end{aligned} \quad (3)$$

Recordemos que la energía cinética de los gases se relaciona con la temperatura, que en unidades atómicas se escribe:  $E_{cin} = k_B T$ , con

$$k_B = 3.1668 \times 10^{-6} / ^\circ K = \text{constante de Boltzman} \quad (4)$$

A la temperatura ambiente  $E_{cin} \simeq 3.1668 \times 10^{-6} \times 300 \simeq 10^{-3} \text{ a.u.} \simeq 0.03 \text{ eV}$ .

Otras unidades de interés en Astrofísica y Física molecular es dar la energía en  $\text{cm}^{-1}$ , llamemosle  $\sigma$ , entonces

$$E(\text{a.u.}) = 4.556 \times 10^{-6} \sigma (\text{cm}^{-1}), \quad \text{ó} \quad (5)$$

$$E(\text{eV}) = 1.2398 \times 10^{-4} \sigma (\text{cm}^{-1}), \quad (6)$$

que sale de escribir:  $E = h\nu = hc/\lambda = 2\pi\hbar c/\lambda$  con lo que se relaciona  $E$  con  $\lambda$ . Otra unidad que resulta muy usada para determinar el momento dipolar es el Debye

$$1 \text{ D} = 3,36 \times 10^{-30} \text{ mC} \quad (\text{metro} \times \text{Coulomb}) \quad (7)$$

$$ea_0 = 8.478 \times 10^{-30} \text{ mC} = 2.52 \text{ D} = 1 \text{ en a.u.} \quad (8)$$

Las unidades que se usan generalmete están basadas en las leyes fundamentales de la Física. La ley de **gravitación** Universal introduce la constante  $G$ , la **electricidad** y el **magnetismo** a  $\epsilon_0$  y  $\mu_0$  que se pueden relacionar a la carga del electrón  $e$  y la velocidad de la luz  $c = 1/\sqrt{\epsilon_0\mu_0}$ , la mecánica **cuántica** introduce  $\hbar$  y la mecánica **estadística** la contante de Boltzman  $k_B$ . De todas estas constante, la constante  $G$  esta muy mal medida: hay problemas tecnicos dificiles de superar. Los experimentos difieren en la cuarta cifra. Al pasar habría que decir que el sistema internacional de unidades se basan en propiedades muy particulares para definir las magnitudes patrones,

Como el electrón es la partícula mas relevante en Física Atómica entonces la unidades son las mencionadas  $\hbar = e^2/4\pi\epsilon_0 = m_e = 1$ . Hay otras unidades que se usan en partículas donde se hace

$$\hbar = e^2/4\pi\epsilon_0 = c = 1, \quad (9)$$

con lo que la masa se puede escribir en unidades de energía!  $E = mc^2$  ( $c = 1$ ) =  $m$  ( la masa del electrón= $5.10998 \times 10^5 \text{ eV}$ ). Cuando se trabaja con gravitación se puede hacer  $G = 1$ . En este caso la longitud de Plank es  $a = \sqrt{\hbar G/c^3} = 1$  ( $\hbar = c = G = 1$ )  $a = 1,6162 \times 10^{-35} m$  y la masa es una unidad derivada (masa de Plank= $1.22 \times 10^{28} \text{ eV}/c^2$ ! un número enorme).

## II. ESTADOS LIGADOS

### A. Espacio de coordenadas

La ecuación de Schrödinger para un sistema con **un** electrón (hidrógeno es un caso particular) en el sistema centro de masa es

$$H\Psi = E\Psi, \quad (10)$$

$$H = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_{\vec{r}}^2 + U(\vec{r}). \quad (11)$$

En unidades atómicas.  $\hbar = e^2/4\pi\epsilon_0 = m_e = 1$ . Recordemos que  $\mu$  es la masa reducida  $\mu = m_e M/(m_e + M)$ , donde  $m_e$  es la masa del electrón, y  $M$  es la masa del núcleo. Como en la gran mayoría de los casos (no todos!, hay otros casos como: antihidrógeno, átomos muónicos, postronio, llamados en general átomos exóticos),  $M \gg m_e$ , ( $M_{proton}=1836.12 m_e$ ) con lo que podemos poner  $\mu = 1 + \mathcal{O}(10^{-3})$ . En muchos libros, para evitar este punto se usa directamente la unidad de longitud  $a_\mu = \hbar/\mu e^2$ . El hamiltoniano en coordenadas esféricas se reduce a ( $\mu = 1$ )

$$H = -\frac{1}{2}\nabla_{\vec{r}}^2 + V(\vec{r}). \quad (12)$$

Tenemos que notar que la relación  $U = qV$ , (donde  $U$  es la energía potencial y  $V$  es el potencial)  $U$  y  $V$  se confunden cuando se usan unidades atómicas, ya que la energía para un electrón es  $U = eV$  en unidades atómicas ( $e = 1$ )  $U = V$ .

### B. Espacio de los momentos

En algunas circunstancias es conveniente usar directamente la ecuación de Schrödinger en el espacio de los momentos que resulta

$$\left[ E_{nl} - \frac{k^2}{2} \right] \tilde{\Psi}_{nlm}(\vec{k}) = \int \frac{d\vec{u}}{(2\pi)^{3/2}} \tilde{V}(\vec{k} - \vec{u}) \tilde{\Psi}_{nlm}(\vec{u}), \quad (13)$$

donde, en general, definimos la transformada de Fourier

$$\tilde{f}_{nlm}(\vec{k}) = \int \frac{d\vec{r}}{(2\pi)^{3/2}} \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{r}) f_{nlm}(\vec{r}), \quad (14)$$

$$f_{nlm}(\vec{r}) = \int \frac{d\vec{k}}{(2\pi)^{3/2}} \exp(+i\vec{k} \cdot \vec{r}) \tilde{f}_{nlm}(\vec{k}). \quad (15)$$

Para demostrar (13) se hace uso del teorema de convolución

$$V(\vec{r})\Psi_{nlm}(\vec{r}) = \int \frac{d\vec{k}}{(2\pi)^{3/2}} \exp [i\vec{k} \cdot \vec{r}] \underbrace{\int \frac{d\vec{u}}{(2\pi)^{3/2}} \tilde{V}(\vec{k} - \vec{u}) \tilde{\Psi}_{nlm}(\vec{u})}_{(16)}$$

Notese que es una ecuación integral (no diferencial como en el espacio de las coordenadas).

### III. ATOMO HIDROGENOIDE

#### A. Espacio de coordenada

Reescribimos el hamiltoniano

$$H = -\frac{1}{2\mu} \nabla_{\vec{r}}^2 + V(\vec{r}) = -\frac{1}{2\mu} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{\hat{L}^2}{2\mu r^2} + V(\vec{r}) \quad (17)$$

con  $\mu = 1$ . Para el caso de tener un potencial central, este depende sólo del módulo de la distancia:  $V(r) = V(\vec{r})$ . Como es estandar, separamos en armónicos esféricos  $Y_l^m(\hat{r}) = Y_l^m(\theta, \varphi)$  y funciones radiales  $R_{nl}(r)$ ;

$$\Psi_{nlm}(\vec{r}) = R_{nl}(r) Y_l^m(\hat{r}), \quad (18)$$

de modo tal que

$$\hat{L}^2 Y_l^m(\theta, \varphi) = l(l+1) Y_l^m(\theta, \varphi), \quad (19)$$

$$\hat{L}_z Y_l^m(\theta, \varphi) = m Y_l^m(\theta, \varphi). \quad (20)$$

En los apendices 1 y 2 repasamos las propiedades del momento angular y la definicion de los armónicos esféricos. Haciendo

$$R_{nl}(r) = \frac{u_{nl}(r)}{r}, \quad \text{con } n-1 \geq l \geq 0, \quad \text{encontramos} \quad (21)$$

$$E_{nl} u_{nl}(r) = \left[ -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + V(r) + \frac{l(l+1)}{2r^2} \right] u_{nl}(r), \quad (22)$$

Desde luego las funciones son ortogonales y verifican:

$$\int d\vec{r} \Psi_{nlm}^*(\vec{r}) \Psi_{n'l'm'}(\vec{r}) = \delta_{n,n'} \delta_{l,l'} \delta_{m,m'}, \quad \text{usando ,} \quad (23)$$

$$\int d\Omega Y_l^{m*}(\theta, \varphi) Y_{l'}^{m'}(\theta, \varphi) = \delta_{l,l'} \delta_{m,m'}, \quad \text{resulta,} \quad (24)$$

$$\int_0^\infty dr r^2 R_{nl}(r) R_{n'l}(r) = \delta_{n,n'}, \quad \text{y por lo tanto,} \quad (25)$$

$$\int_0^\infty dr u_{nl}(r) u_{n'l}(r) = \delta_{n,n'}. \quad (26)$$

Para el potencial coulombiano tenemos

$$V(r) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \Big|_{a.u.} = -\frac{Z}{r}, \quad (27)$$

donde hemos tomado el potencial atractivo: o sea si  $Z > 0$  el potencial es atractivo ( $Z = +1$  para hidrogeno). Para este caso los autovalores de la energía son

$$E_{nl} = E_n = -\frac{Z^2}{2n^2}, \quad (28)$$

y la solución es

$$R_{nl}(r) = N_{nl} \exp(-\rho/2) \rho^l {}_1F_1(-n+l+1; 2l+2; \rho) \quad (29)$$

$$N_{nl} = \sqrt{\left(\frac{2Z}{n}\right)^3 \frac{(n+l)!}{(2l+1)!^2 2n (n-l-1)!}} \quad y \quad (30)$$

$$\rho = 2Zr/n. \quad (31)$$

Para estados ligados la suma de la función hypergeométrica  ${}_1F_1$  tiene un número finito de términos. Específicamente se reduce a los polinomios de Laguerre. En el Apéndice 3 damos la definición y propiedades de las funciones hipergeométricas.

Es útil aca introducir los **orbitales de Slater**

$$S_N(\xi|r) = \frac{(2\xi)^{N+1/2}}{\sqrt{(2N)!}} r^{N-1} \exp(-\xi r). \quad (32)$$

A  $S_1$  se lo llama del tipo 1s, a  $S_2$  se lo llama del tipo 2s ó 2p, a  $S_3$  se lo llama del tipo 3s ó 3p, etc. [En la literatura a veces se separa  $n$  y  $l$  en lugar de  $N = n + l$ , y se lo denota como  $S_{n,l}(\xi|r)$ , es lo mismo]. Los primeros orbitales son

$$S_1(\xi|r) = \sqrt{\frac{(2\xi)^3}{2!}} \exp(-\xi r), \quad (33)$$

$$S_2(\xi|r) = \sqrt{\frac{(2\xi)^5}{4!}} r \exp(-\xi r), \quad (34)$$

$$S_3(\xi|r) = \sqrt{\frac{(2\xi)^7}{6!}} r^{3-1} \exp(-\xi r), \quad (35)$$

Los  $S_N(\xi|r)$  satisfacen las siguientes propiedades

$$\int_0^\infty dr r^2 S_N(\xi|r) S_N(\xi|r) = 1, \quad \text{pero tener cuidado que} \quad (36)$$

$$\int_0^\infty dr r^2 S_N(\xi|r) S_{N'}(\xi|r) \neq \delta_{N,N'} \quad !! \quad (37)$$

Las autofunciones del átomo de Hidrógeno  $R_{nl}(r)$  pueden ponerse también en términos de  $S_N(\xi|r)$  así

$$R_{10}(r) = R_{1s}(r) = S_1(Z|r), \quad (38)$$

$$R_{20}(r) = R_{2s}(r) = S_1(Z/2|r) - \sqrt{3} S_2(Z/2|r), \quad (39)$$

$$R_{21}(r) = R_{2p}(r) = S_2(Z/2|r), \quad (40)$$

$$R_{30}(r) = R_{3s}(r) = S_1(Z/3|r) - \sqrt{12} S_2(Z/3|r) + \sqrt{10} S_3(Z/3|r) \quad (41)$$

$$R_{31}(r) = R_{3p}(r) = \sqrt{8/3} S_2(Z/3|r) - \sqrt{5} S_3(Z/3|r), \quad (42)$$

$$R_{32}(r) = R_{3d}(r) = S_3(Z/3|r) , \quad (43)$$

y en general

$$R_{nl}(r) = \sum_{N=1+l}^n a_N S_N(Z/n|r), \quad (44)$$

$$a_N = (-1)^{N-l-1} \sqrt{\frac{(n-l-1)!(n+l)!(2N)!}{2n}} \frac{1}{(N-l-1)!(n-N)!(N+l)!}. \quad (45)$$

Notese que los coeficientes  $a_N$  son números independientes de  $Z!!$ . En la figura se muestra la forma de los primeros  $R_{nl}$

Algunos valores medios de interés, que usaremos a lo largo del curso, son (Rao)

$$\langle \Psi_{nlm} | \frac{1}{r^3} | \Psi_{nlm} \rangle = \frac{Z^3}{n^3} \frac{1}{l(l+1/2)(l+1)}, \quad l \neq 0, \quad (46)$$

$$\langle \Psi_{nlm} | \frac{1}{r^2} | \Psi_{nlm} \rangle = \frac{Z^2}{n^3} \frac{1}{l+1/2}, \quad (47)$$

$$\langle \Psi_{nlm} | \frac{1}{r} | \Psi_{nlm} \rangle = \frac{Z}{n^2}, \quad (48)$$

$$\langle \Psi_{nlm} | r^0 | \Psi_{nlm} \rangle = 1, \quad (49)$$

$$\langle \Psi_{nlm} | r | \Psi_{nlm} \rangle = \frac{n^2}{2Z} \left[ 3 - \frac{1}{n^2} l(l+1) \right], \quad (50)$$

$$\langle \Psi_{nlm} | r^2 | \Psi_{nlm} \rangle = \frac{n^4}{2Z^2} \left[ 5 + \frac{1}{n^2} - \frac{3}{n^2} l(l+1) \right], \quad (51)$$

$$\langle \Psi_{nlm} | r^3 | \Psi_{nlm} \rangle = \frac{n^6}{8Z^3} \left[ 35 - \frac{35}{n^2} - \frac{30}{n^2} (l+2)(l-1) + \frac{3}{n^4} (l+2)(l+1)l(l-1) \right], \text{ y } (52)$$

$$\langle \Psi_{nlm} | r^k | \Psi_{nlm} \rangle \propto Z^{-k} \text{ por simple scaling.} \quad (53)$$

que se usan en diferentes situaciones. Obviamente  $\langle \Psi_{nlm} | \vec{r} | \Psi_{nlm} \rangle = \langle \Psi_{nlm} | \vec{\nabla} | \Psi_{nlm} \rangle = 0$ .

Otras potencias, reglas de suma y selección pueden encontrarse en el Bethe Salpeter.

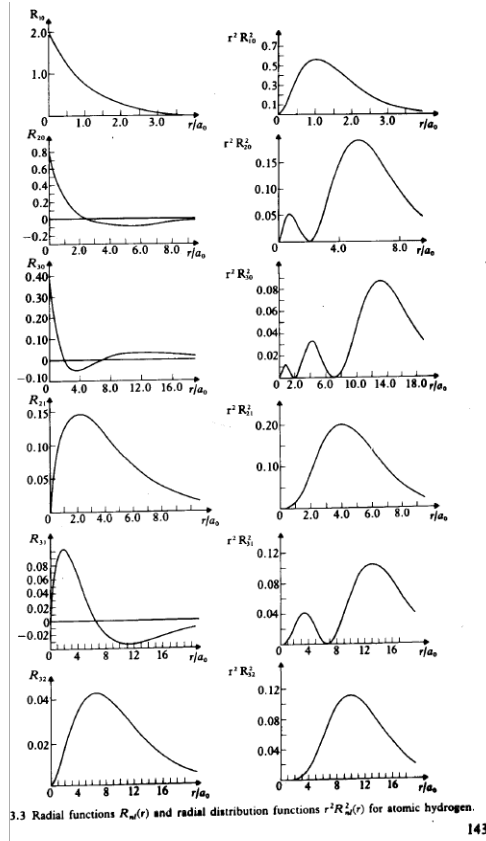


FIG. 1:

## B. Propiedades de la funcion de onda Culombiana

Cinco propiedades son aquí importantes de destacar:

1- La **condición de Kato**. Nos dice que para una interacción Culombiana en el origen vale la siguiente propiedad de la funcion de onda

$$\frac{\left\langle \frac{\partial}{\partial r} \Psi_{ns}(\vec{r}) \right\rangle_{r=0}}{\Psi_{ns}(\vec{r}=0)} = -Z. \quad (54)$$

Solo para estados  $ns$ , que son estados que tienen valores **no nulos** en el origen. Por ejemplo para el  $1s$

$$\frac{\left\langle \frac{\partial}{\partial r} \Psi_{1s}(\vec{r}) \right\rangle_{r=0}}{\Psi_{1s}(\vec{r}=0)} = \frac{\left\langle \frac{\partial}{\partial r} S_1(Z|r) \right\rangle_{r=0}}{S_1(Z|r)} = \frac{-Z \sqrt{\frac{(2Z)^3}{2!}}}{\sqrt{\frac{(2Z)^3}{2!}}} = -Z. \quad (55)$$

Y similarmente para cualquier  $\Psi_{ns}(\vec{r})$ . Lo mismo para los estados continuos para cualquier energía con  $l = 0$  como veremos luego.



2- Para estados que tienen valores **nulo** al origen la función de onda sale con  $r^l$  como resulta obvio de la ecuación 29. Este comportamiento es también válido para funciones del continuo.

3- La otra propiedad es la **regla de Oppenheimer**, que dice que

$$\begin{aligned} [\Psi_{ns}(\vec{r} = 0)]^2 &= \left[ \sqrt{\frac{(2\xi)^3}{2!4\pi}} \right]^2 = \frac{(2\xi)^3}{2!4\pi}, \\ &= \frac{\xi^3}{\pi} = \frac{Z^3}{\pi n^3} \propto n^{-3}. \end{aligned} \quad (56)$$

4- Solo para el caso Coulombiano, la energía está **degenerada** en  $l$  y  $m$  para un mismo  $n$ , de acuerdo a

$$\text{Degeneracion} = \sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = n^2. \quad (57)$$

Así por ejemplo, para  $n = 3$  tenemos 9 estados con la misma energía ( $-Z^2/(23^2)$ ), a saber:  $3s$ ,  $3p_{0,\pm 1}$  y  $3d_{0,\pm 1,\pm 2}$ .

5- El **número de nodos** de  $R_{nl}(r)$  es una propiedad muy importante de la función de onda. Para determinarlo es muy sencillo. Sigamos el siguiente análisis. De acuerdo a (29) la hipergeométrica  ${}_1F_1(-n+l+1; 2l+1; \rho)$ , equivale a un polinomio de grado  $n-l-1$ , con lo que posee  $n-l-1$  raíces. A estas habría que sumarles la raíz en el origen ( $r^l$ ) en el caso de que  $l \neq 0$ , que no se cuenta. Entonces

$$\text{Número de nodos} = n - l - 1. \quad (58)$$

Así entonces tenemos:

Para los estados  $1s, 2s, 3s, \dots$  tenemos  $0, 1, 2, \dots$  nodos.

Para los estados  $2p, 3p, 4p, \dots$  tenemos  $0, 1, 2, \dots$  nodos.

Para los estados  $3d, 4d, 5d, \dots$  tenemos  $0, 1, 2, \dots$  nodos.

Para los estados  $4f, 5f, 6f, \dots$  tenemos  $0, 1, 2, \dots$  nodos.

Tengamos en cuenta que la función  $u_{nl}(r) = rR_{nl}(r)$  se comporta como  $r^{l+1}$  en el origen.

Antes de continuar, recordemos que cualquier átomo hidrogenoide

$$\left( -\frac{1}{2} \nabla_{\vec{r}}^2 - \frac{Z}{r} \right) \Psi(r) = E\Psi(r) \quad (59)$$

puede reducirse al caso de hidrógeno ( $Z = 1$ ), haciendo el siguiente scaling:  $r' = Zr$ ;  $\nabla_{\vec{r}'}^2 = 1/Z^2 \nabla_{\vec{r}}^2$  .... En este caso se trabaja en unidades Coulombianas, que son iguales a las atómicas pero scaleadas con  $Z$ .

### C. Verificación de dos teoremas

Antes de continuar, hagamos un par de chequeos muy sencillos. La ecuación de Schrodinger para el caso Culombiano es

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla_{\vec{r}}^2 - \frac{Z}{r}\right)\Psi(r) = E\Psi(r), \quad \text{en valor medio} \quad (60)$$

$$\langle\Psi|E|\Psi\rangle = E = -\frac{Z^2}{2n^2} = \langle\Psi|-\frac{1}{2}\nabla_{\vec{r}}^2|\Psi\rangle + \langle\Psi|\frac{Z}{r}|\Psi\rangle = \langle T\rangle + \langle V\rangle \quad (61)$$

$$\langle V\rangle = -\frac{Z^2}{n^2}, \quad \text{por (48), entonces} \quad (62)$$

$$\langle T\rangle = \langle E\rangle - \langle V\rangle = -\frac{Z^2}{2n^2} + \frac{Z^2}{n^2} = +\frac{Z^2}{2n^2}, \quad \text{podemos escribir} \quad (63)$$

$$2 = -\frac{\langle V\rangle}{\langle T\rangle}, \quad (64)$$

y este es un caso muy particular del **teorema del Virial** que veremos mas adelante.

A pesar que  $\Psi = \Psi(Z)$ ,verifiquemos la siguiente igualdad

$$\text{LHS} = \frac{\partial E}{\partial Z} =? = \langle\Psi(Z)|\left(\frac{\partial}{\partial Z}H\right)|\Psi(Z)\rangle = \text{RHS}, \quad (65)$$

$$\text{LHS} : \frac{\partial E}{\partial Z} = \frac{\partial}{\partial Z}\left(-\frac{Z^2}{2n^2}\right) = -\frac{Z}{n^2}, \quad (66)$$

$$\text{RHS} : \langle\Psi|\underbrace{\frac{\partial}{\partial Z}\left(-\frac{1}{2}\nabla_{\vec{r}}^2 - \frac{Z}{r}\right)}_H|\Psi\rangle = \langle\Psi|-\frac{1}{r}|\Psi\rangle = -\frac{Z}{n^2}, \quad (67)$$

donde nuevamente hemos usado la identidad (48). La identidad de partida es un caso particular del **Teorema de Hellmann-Feynman** y en general vale para cualquier otro parámetro que dependa el hamiltoniano, no solamente  $Z$ .

### D. Atomo de hidrógeno relativista

Como se vió en Cuántica la apropiada ecuación para describir en átomo de hidrogeno es la de Dirac. En la práctica haremos una desarrollo computacional al respecto. A tal efecto vamos a necesitar los números cuánticos relativistas  $\kappa$  que definimos en la Tabla.

Recordemos que en el límite **semirelativista** se llega a un Hamiltoniano aproximado  $H_{sr}$

Table 1: Dirac angular momentum quantum numbers.

$\ell$	0	1	1	2	2	3	3
$j$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{5}{2}$	$\frac{5}{2}$	$\frac{7}{2}$
$\kappa$	-1	+1	-2	+2	-3	+3	-4

FIG. 2:

(ahora en MKS)

$$H_{sr} = H_{nr} - \frac{\hat{P}^2}{8c^2} + \frac{1}{2c^2} \frac{1}{r} \frac{dU}{dr} \hat{L} \cdot \hat{S} + \frac{\pi Z}{2c^2} \frac{1}{r} \delta(r) \quad (68)$$

$$H_{nr} = \frac{\hat{P}^2}{2} + U(r) = \text{Hamiltoniano no relativista} \quad (69)$$

$$\hat{P} = \frac{1}{i} \vec{\nabla}_r = \text{op. energía cinética} \quad (70)$$

$$\frac{1}{2c^2} \frac{1}{r} \frac{dU}{dr} \hat{L} \cdot \hat{S} = \text{spin-orbita} \quad (71)$$

$$-\frac{\hat{P}^2}{8c^2} = \text{variac de la masa del e con la velocidad} \quad (72)$$

$$\frac{\pi Z}{2c^2} \frac{1}{r} \delta(r) = \text{término de Darwin} \quad (73)$$

En la practica computacional calcularemos los resultados exactos. sin necesidad de hacer aproximaciones.

### E. Espacio de los momentos

Veamos ahora la solución de la ecuación de Schrödinger en el espacio de los momentos. Siguiendo el mismo esquema, para un caso mas general (cualquier potencial central), se expande

$$\tilde{\Psi}_{nlm}(\vec{k}) = F_{nl}(k) Y_l^m(\hat{k}), \quad (74)$$

$$\tilde{V}(\vec{k} - \vec{u}) = \sum_{l_1 m_1} \sum_{l_2 m_2} V_{l_1, l_2}(k, u) Y_{l_1}^{m_1}(\hat{k}) Y_{l_2}^{m_2}(\hat{u}), \quad (75)$$

llegando a

$$\left[ E_{nl} - \frac{k^2}{2} \right] F_{nl}(k) = \int \frac{du}{(2\pi)^{3/2}} \frac{u^2}{r} V_{l,l}(k, u) F_{nl}(u). \quad (76)$$

Y tal como en el caso radial, se resuelve esta ecuación -ahora integral!. Trabajar en el espacio de los momentos es totalmente equivalente y a veces conveniente.

Para el caso **Culombiano** debemos calcular la transformada de Fourier del potencial

$$\tilde{V}(k) = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \int \frac{d\vec{r}}{(2\pi)^{3/2}} \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{r}) \overbrace{\left( \frac{-Z}{r} \exp(-\epsilon r) \right)}^{V(\vec{r})}, \quad (77)$$

$$= -\sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{Z}{k^2 + \epsilon^2} \xrightarrow{\epsilon \rightarrow 0} -\sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{Z}{k^2}, \quad (78)$$

donde hemos incluido  $\epsilon$  para poder resolver la integral de acuerdo a la estrategia de Bethe. De ser necesario debe retenerse  $\epsilon$  hasta el final del cálculo, y por último tomar el límite. Las expresiones de  $F_{nl}(u)$ . para el caso Culombiano se relacionan a los polinomios de Gegenbauer. Para los primeros estados resultan directamente

$$\tilde{\Psi}_{100}(\vec{k}) = \tilde{\Psi}_{1s}(\vec{k}) = \frac{2^{3/2}}{\pi} \frac{Z^{5/2}}{(k^2 + Z^2)^2}, \quad (79)$$

$$\tilde{\Psi}_{200}(\vec{k}) = \tilde{\Psi}_{2s}(\vec{k}) = \frac{2^{5/2}}{\pi} \frac{\xi^{5/2}(k^2 - \xi^2)}{(k^2 + \xi^2)^3}, \quad \xi = Z/2, \quad (80)$$

$$\tilde{\Psi}_{210}(\vec{k}) = \tilde{\Psi}_{2p0}(\vec{k}) = -i \frac{2^{7/2}}{\pi} \frac{\xi^{7/2} \vec{k} \cdot \hat{e}_z}{(k^2 + \xi^2)^3}, \quad (81)$$

$$\tilde{\Psi}_{21\pm 1}(\vec{k}) = \tilde{\Psi}_{2p\pm 1}(\vec{k}) = -i \frac{8}{\pi} \frac{\xi^{7/2} (\vec{k} \cdot \hat{e}_x \pm \vec{k} \cdot \hat{e}_y)}{(k^2 + \xi^2)^3}, \quad (82)$$

Para un dado valor de  $nlm$  se puede ver que las funciones cuando son muy picudas en el espacio de coordenadas, son muy extensas en el espacio de los momentos, y viceversa, tal que el producto de los anchos son del orden de  $\hbar$ , tal cual lo prevee el ppio. de incerteza.

#### IV. PSEUDO POTENCIALES CENTRALES Y MODELO DE ELECTRON INDEPENDIENTE

Trabajar con muchos electrones es un problema. Es muy conveniente encontrar un potencial central efectivo que tenga en cuenta los otros electrones y reducir así el problema al tratamiento de un electrón activo. Este modelo se llama **modelo de electrón independiente**, y podemos usar todo lo que vimos en este capítulo. Hay varios niveles de complejidad. Al no ser Coulombianos se pierde la degeneración en el número cuántico  $l$ .

**1-** A veces se toma **un sólo potencial central universal** -digamos  $V_u(r)$ - para todos

los estados  $u_{nl}(r)$ . La ecuación de Schrödinger es entonces

$$E_{nl} u_{nl}(r) = \left[ -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + \underbrace{V_u(r)}_{\uparrow} \right] u_{nl}(r). \quad (83)$$

Hay muchos métodos para determinar este potencial. Es muy usado el Optimized Effective Atomic Central Potential de Talman, a veces llamado OPM. Su código numérico es muy viejo (1989) y es muy facil utilizarlo (lo veremos cuando veamos DFT ya que incluye exchange). Ultimamente resurgió en la literatura de la mano del potencial universal de *exchange* de Becke Johnson. El potencial sale en forma numérica en una grilla. Lo veremos en la práctica computacional. Si resolvemos el caso del Argón por ejemplo obtenemos las siguientes energías de ligadura en comparacion con el mejor Hartree Fock que tenemos a mano (en unidades atómicas)

	OPM's Talman	HF's Bunge	
Ar(1s)	-114.44	-118.61	
Ar(2s)	-11.143	-12.322	
Ar(2p)	-8.7229	-9.5714	(84)
Ar(3s)	-1.0949	-1.2773	
Ar(3p)	-0.58717	-0.591016	

**2-** A veces es mas conveniente tener una descripcion mas precisa, tomando un **potencial estado a estado**  $-V_{nl}$  de acuerdo a un cierto criterio. Entonces escribimos

$$E_{nl} u_{nl}(r) = \left[ -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + \underbrace{V_{nl}(r)}_{\uparrow} \right] u_{nl}(r). \quad (85)$$

Para el caso del al Ar(3s), digamos, tenemos el siguiente potencial, por ejemplo,

$$V_{3s} = \frac{1}{r} [-0.54340 \exp(-0.19364 r)(1 - 0.0098664 r) - 2.2608 \exp(-0.65595 r)(1 + 0.12243 r) - 10.761 \exp(-2.3013 r)(1 - 0.18697 r) - 3.4352 \exp(-9.8971 r) - 1] . \quad (86)$$

Se puede probar que  $V_{3s}$  tiene los correctos limites

$$V_{3s} \rightarrow \begin{cases} -18/r & r \rightarrow 0 \\ -1/r & r \rightarrow \infty \end{cases} \quad (87)$$

Veamos algunos números de este potencial;  $V_{3s}$  produce  $E_{3s} = -1.277423$ . La energía dada por el potencial universal (Talman por ejemplo) da en a.u.  $E(3s) = -1.0949$ , la energía dada por el potencial de Bunge es  $E(3s) = -1.277352$  mientras que el mejor programa de Hartree Fock (Fisher) da  $E(3s) = -1.277353$ . Y el mismo tenor en otros parámetros  $\langle r \rangle$ ,  $\langle 1/r \rangle$ . La función de onda que resulta de usar  $V_{3s}$  puede ser muy bien aproximada por Hartree Fock en términos de los orbitales de Slater (Bunge)

$$\begin{aligned}
 R_{3s}(r) = & 0.03551 S_1(25.571|r) - 0.181267 S_1(15.626|r) + 0.0265 S_2(22.40|r) \\
 & + 0.00628 S_2(10.53|r) + 0.11184 S_2(7.0534|r) + 0.3856 S_2(5.412|r) + \\
 & 0.00007 S_3(46.7052|r) - 0.376901 S_3(3.798|r) - 0.376901 S_3(3.798|r) \\
 & - 0.59356 S_3(2.549|r) - 0.22997 S_3(1.796|r), \tag{88}
 \end{aligned}$$

con lo cual cerramos el ciclo. En general en casi todos los campos de Física y Química, se utilizan potenciales efectivos cuando es posible. Es una técnica muy común.

**3- Pseudopotenciales.** Finalmente vamos a comentar sobre los pseudopotenciales que se usan en la actualidad en Química Cuántica para evitar el problema del *core*. Lo vamos a fundamentar cuando veamos Hartree Fock ya que se usa para átomos y moléculas con muchos electrones. Aquí adelantaremos sólo el caso hidrogénico. En los dos items anteriores vimos potenciales *realistas*. Por *realista* queremos indicar que el electron ve el núcleo Culombiano y que la función de onda es (o pretende ser) una copia de la exacta, con todos los nodos y las propiedades de *cusp*. Justamente estas propiedades hacen muy abrupta la función de onda, con lo cual no son del agrado de la Química Molecular que pretende describir solo los electrones externos con potenciales suaves -los que reaccionan químicamente, el interior es inerte . Cuando mas "suaves" sean los potenciales mas suaves serán sus autofunciones, por lo que las ondas planas serán un buen punto de partida. En la figura se muestra el pseudo potencial del hidrogeno (en la figura adjunto el site de donde lo saque, hay muchos!!) Para hacerla corta, el **real** potencial culombiano  $-1/r$  en línea a rayas (rojo) es aproximado por el pseudopotencial en línea llena (azul). de esta manera se evita la zona interna (la divergencia Culombiana al origen). Es notable ver que el pseudopotencial describe correctamente las energías del átomo de hidrógeno. Vamos a hacerlo en la práctica computacional. La suavidad de los potenciales son un valor muy deseado (los ultrasoft de Vanderbilt por ejemplo, están de moda) para que valga la descomposición en ondas planas.

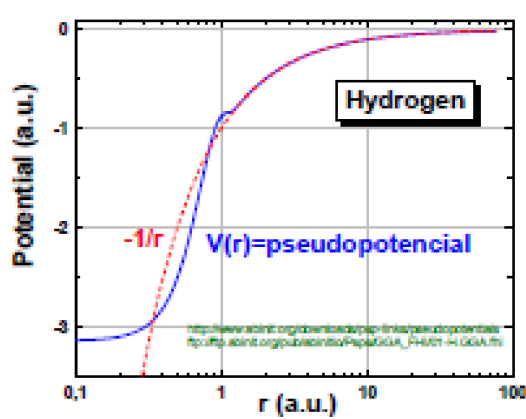


FIG. 3:

## V. FINAL DE ESTRUCTURA 3. SIGUE MATERIAL ADICIONAL.

### A. Potenciales no centrales

#### 1. Potencial aproximadamente central

En el caso mas general,  $V = V(\vec{r})$  o sea  $V \neq V(|\vec{r}|)$ , la ecuacion de Schrödinger igualmente es

$$\left[ -\frac{1}{2}\nabla_{\vec{r}}^2 + V(\vec{r}) \right] \Psi(\vec{r}) = E\Psi(\vec{r})$$

Se puede expandir en armónicos esféricos (no siempre es posible o aconsejable, dependerá del caso en cuestión)

$$V(\vec{r}) = \sum_{lm} V_{lm}(r)Y_l^m(\hat{r}). \quad (89)$$

La ecuación de Schrödinger se resuelve proponiendo una solución del tipo

$$\Psi(\vec{r}) = \sum_{lm} R_{nl}(r)Y_l^m(\hat{r}). \quad (90)$$

La energía cinética (el laplaciano) no presenta problemas, ya que es separable

$$\begin{aligned} -\frac{1}{2}\nabla_{\vec{r}}^2\Psi(\vec{r}) &= \left[-\frac{1}{2r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{1}{2r^2}\widehat{L}^2\right]\sum_{lm}R_{nl}(r)Y_l^m(\widehat{r}) \\ &= \sum_{lm}\left[-\frac{1}{2r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}(rR_{nl}(r)) + \frac{l(l+1)}{2r^2}R_{nl}(r)\right]Y_l^m(\widehat{r}) \end{aligned}$$

El problema surge cuando tenemos el producto

$$V(\vec{r})\Psi(\vec{r}) = \left(\sum_{l'm'}V_{l'm'}(r)\underbrace{Y_{l'}^{m'}(\widehat{r})}\right)\left(\sum_{nlm}R_{nl}(r)\underbrace{Y_l^m(\widehat{r})}\right), \text{ que resulta,} \quad (91)$$

$$= \sum_{lm}\sum_{LM}\sum_{l'm'}\underbrace{V_{l'm'}(r)C(l,l',L,m,m',M)}_{V_{lm,LM}}\underbrace{Y_L^M(\widehat{r})}_{Y_L^M(\widehat{r})}R_{nl}(r) \quad (92)$$

$$= \sum_{lm}\sum_{LM}V_{lm,LM}Y_L^M(\widehat{r})R_{nl}(r) \quad (93)$$

donde  $C(l, l', L, m, m', M)$  son los coeficientes de Clebsch Gordan. Haciendo  $u_{nl}(r) = rR_{nl}(r)$  queda

$$\left[-\frac{1}{2r}\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} - E\right]u_{nl}(r) = -\sum_{l'm'}V_{l'm',lm}u_{nl'}(r) \quad (94)$$

De esta manera se relacionan todos los  $u_{nl}$  obteniéndose un sistema de ecuaciones diferenciales acoplada. Se complica. En el caso de tener un potencial central  $V = V(|\vec{r}|)$ , vale el hecho que

$$\sum_{l'm'}V_{l'm',lm} = V(r)\delta_{ll} \quad (95)$$

y así se reduce a la ecuación (22).

## 2. Simetría Cilíndrica

Cuando el potencial tiene simetría cilíndrica infinita (modelo para nanotubos, hilos metálicos, por ejemplo)  $V(\vec{r}) = V(\rho)$ , por lo que conviene expresar el laplaciano en coordenadas cilíndricas con lo que la ecuación de Schrödinger se reduce

$$\left[-\frac{1}{2}\overbrace{\left(\frac{1}{\rho}\frac{\partial}{\partial\rho}\left(\rho\frac{\partial}{\partial\rho}\right) + \frac{1}{\rho^2}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right)}^{\nabla^2} + V(\rho)\right]\Psi(\vec{r}) = E\Psi(\vec{r}) \quad (96)$$



Haciendo la sustitución

$$\Psi(\vec{r}) = \sum_m \underbrace{\frac{\psi_m(\rho)}{\sqrt{\rho}}}_{\Psi_m(\rho)} \frac{e^{im\varphi}}{2\pi}. \quad (97)$$

llegamos a la simple ecuación

$$\left[ -\frac{1}{2} \frac{d^2}{d\rho^2} + V(\rho) + \frac{m^2 - \frac{1}{4}}{2\rho^2} \right] \psi_m(\rho) = E_m \psi_m(\rho) \quad (98)$$

que se resuelve en forma ordinaria. Por ejemplo el potencial imagen que ve un electrón en un nanotubo de radio  $r_0$  se puede aproximar para grandes valores de  $m$  como

$$V(\rho) \simeq \frac{2}{\pi r_0} \sum_{j=0} l_j [(r_0/\rho)^{2j+1}] \quad (99)$$

### 3. Base cartesiana

Cuando se trata un electrón en potenciales complicados (moléculas o cristales por ejemplo) se usan generalmente (no siempre) las coordenadas cartesianas  $V(\vec{r}) = V(x, y, z)$  la ecuación de Schrödinger adquiere su forma más simple

$$\left[ -\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial x^2} - \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial y^2} - \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial z^2} + V(x, y, z) \right] \Psi(\vec{r}) = E \Psi(\vec{r}) \quad (100)$$

En algunos casos es conveniente aproximar  $\Psi(\vec{r})$  como productos de gaussianas en cartesianas:  $\Psi(\vec{r}) = G(x)G(y)G(z)$  con grandes ventajas cuando se integran sobre muchos centros. El caso más sencillo es el modelo de jellium visto en física moderna.

## VI. APENDICE 1 REPASO. PROPIEDADES DEL MOMENTO ANGULAR

Recordemos que el operador  $\widehat{L}$  se define

$$\widehat{L} = \vec{r} \times \widehat{P} = \frac{\hbar}{i} \vec{r} \times \vec{\nabla} = \frac{\hbar}{i} \begin{pmatrix} \widehat{e}_x & \widehat{e}_y & \widehat{e}_z \\ x & y & z \\ \frac{\partial}{\partial x} & \frac{\partial}{\partial y} & \frac{\partial}{\partial z} \end{pmatrix} = \widehat{L}_x \widehat{e}_x + \widehat{L}_y \widehat{e}_y + \widehat{L}_z \widehat{e}_z \quad (101)$$

$$\widehat{L} \cdot \widehat{L} = \widehat{L}^2 = \widehat{L}_x^2 + \widehat{L}_y^2 + \widehat{L}_z^2 \quad (102)$$

$$\widehat{L} \times \widehat{L} = i\hbar \widehat{L} \quad (103)$$

Además,  $\hat{L}_x = \hat{L}_x^\dagger$ ,  $\hat{L}_y = \hat{L}_y^\dagger$ ,  $\hat{L}_z = \hat{L}_z^\dagger$ ,  $\hat{L}^2 = \hat{L}^{2\dagger}$ . Los operadores  $\hat{L}^2$  y  $\hat{L}_z$  conmutan con el Hamiltoniano  $[\hat{L}^2, H] = [\hat{L}_z, H] = 0$ , y

$$[\hat{L}^2, \hat{L}_x] = [\hat{L}^2, \hat{L}_y] = [\hat{L}^2, \hat{L}_z] = 0. \quad \Rightarrow [\hat{L}^2, \hat{\vec{L}}] = 0 \quad (104)$$

$$[\hat{L}_x, \hat{L}_y] = i\hbar\hat{L}_z, \quad [\hat{L}_y, \hat{L}_z] = i\hbar\hat{L}_x, \quad [\hat{L}_z, \hat{L}_x] = i\hbar\hat{L}_y, \quad (105)$$

$$\begin{aligned} [\hat{L}_z, x] &= i\hbar y, & [\hat{L}_z, y] &= -i\hbar x & [\hat{L}_z, z] &= 0 \\ [\hat{L}_z, \hat{P}_x] &= i\hbar\hat{P}_y, & [\hat{L}_z, \hat{P}_y] &= -i\hbar\hat{P}_x & [\hat{L}_z, \hat{P}_z] &= 0 \end{aligned} \quad (106)$$

y sus relaciones cíclicas. Las relaciones cuadráticas son

$$\begin{aligned} [\hat{L}_z, x^2] &= 2i\hbar xy, & [\hat{L}_z, y^2] &= -2i\hbar yx & [\hat{L}_z, z^2] &= 0 \\ [\hat{L}_z, \hat{P}_x^2] &= i\hbar\hat{P}_x\hat{P}_y, & [\hat{L}_z, \hat{P}_y^2] &= -i\hbar\hat{P}_y\hat{P}_x & [\hat{L}_z, \hat{P}_z^2] &= 0 \end{aligned} \quad (107)$$

y sus relaciones cíclicas, con lo que  $[\hat{L}_{z/x/y}, r^2] = [\hat{L}_{z/x/y}, \hat{P}^2] = 0$ .

Ya que estamos, recordemos los *ladder operators*

$$\hat{L}_\pm = \hat{L}_x \pm i\hat{L}_y, \quad \Rightarrow \quad \hat{L}_x = \frac{\hat{L}_+ + \hat{L}_-}{2}, \quad \hat{L}_z = \frac{\hat{L}_+ - \hat{L}_-}{2i} \quad (108)$$

que operan sobre  $Y_l^m(\hat{r})$  así

$$\hat{L}_+ Y_l^m(\hat{r}) = \hbar\sqrt{l(l+1) - m(m+1)} Y_l^{m+1}(\hat{r}), \quad (109)$$

$$\hat{L}_- Y_l^m(\hat{r}) = \hbar\sqrt{l(l+1) - m(m-1)} Y_l^{m-1}(\hat{r}), \quad (110)$$

y satisfacen

$$[\hat{L}_z, \hat{L}_\pm] = \mp i\hbar\hat{L}_\mp, \quad [\hat{L}^2, \hat{L}_\pm] = 0, \quad [\hat{L}_+, \hat{L}_-] = 2\hbar\hat{L}_z. \quad (111)$$

## VII. APENDICE 2. REPASO. ARMÓNICOS ESFÉRICOS, CÚBICOS Y REALES.

Para potenciales **centrales** se usan los conocidos **armónicos esféricos**  $Y_l^m(\hat{r})$  tal que

$$\hat{L}^2 Y_l^m(\theta, \varphi) = l(l+1) Y_l^m(\theta, \varphi), \quad (112)$$

$$\hat{L}_z Y_l^m(\theta, \varphi) = m Y_l^m(\theta, \varphi). \quad (113)$$

Recordemos que los primeros  $Y_l^m(\hat{r})$  son

$$Y_0^0 = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}, \quad Y_1^0 = \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{4\pi}} \cos \theta, \quad Y_1^{\pm 1} = \mp \frac{\sqrt{3/2}}{\sqrt{4\pi}} \sin \theta e^{\pm i\varphi} \dots \quad (114)$$

(hay que tener cuidado en el signo. Algunos libros lo definen distinto!. Se sigue aquí la definición estandar del Edmons).

Cuando los átomos están en estructuras cartesianas o sea cuando el potencial no es mas central, se usan los **cubic harmonics**.

Para  $l = 1$ , tenemos

$$Y_1^x = c_1 x, \quad Y_1^y = c_1 y, \quad Y_1^z = c_1 z, \text{ con } c_1 = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{1}{r} \quad (115)$$

que esán relacionados a los esféricos con una rotación (no unitaria debido al jacobiano de la transformación)

$$\begin{pmatrix} Y_1^x \\ Y_1^y \\ Y_1^z \end{pmatrix} = c_1 \begin{pmatrix} 1/\sqrt{2} & 0 & -1/\sqrt{2} \\ i/\sqrt{2} & 0 & i/\sqrt{2} \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} Y_1^{-1} \\ Y_1^0 \\ Y_1^1 \end{pmatrix} \quad \text{ó} \quad (116)$$

$$\begin{pmatrix} Y_1^x \\ Y_1^y \\ Y_1^z \end{pmatrix} = c_1^{-1} \begin{pmatrix} 1/\sqrt{2} & -i/\sqrt{2} & 1 \\ 0 & 0 & 1 \\ -1/\sqrt{2} & -i/\sqrt{2} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} Y_1^x \\ Y_1^y \\ Y_1^z \end{pmatrix}, \quad (117)$$

Para  $l = 2$  los armónicos cúbicos son algo mas complicado

$$Y_2^{xy} = c_2 xy, \quad Y_2^{yz} = c_2 yz, \quad Y_2^{zx} = c_2 zx, \quad (118)$$

$$Y_2^{x^2-y^2} = c_2 \frac{x^2-y^2}{2}, \quad Y_2^0 = c_2 \frac{2z^2-x^2-y^2}{2} = \sqrt{\frac{15}{16\pi}} (2 \cos^2 \theta - \sin^2 \theta) \quad (119)$$

$$c_2 = \sqrt{\frac{15}{4\pi}} \frac{1}{r^2} \quad (120)$$

Rara vez se usan armónicos cúbicos para  $l \geq 3$ .

Algunos químicos usan todavía los **armónicos esféricos reales** y lo definen asi

$$S_{l,0} = Y_l^0 = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} P_l(\cos \theta), \quad (121)$$

$$S_{l,m} = \sqrt{\frac{m}{2|m|}} \left( Y_l^{-|m|} + (-1)^m \frac{m}{|m|} Y_l^{|m|} \right) \quad m \neq 0 \quad (122)$$

$$\begin{aligned} S_{l,+1} &= \frac{Y_l^{-1} - Y_l^1}{\sqrt{2}} = Y_l^{\bar{1}}, & S_{l,-1} &= i \frac{Y_l^{-1} + Y_l^1}{\sqrt{2}}, \\ S_{l,+2} &= \frac{Y_l^{-2} + Y_l^2}{\sqrt{2}} = Y_l^{\bar{2}}, & S_{l,-2} &= i \frac{Y_l^{-1} - Y_l^1}{\sqrt{2}}, \dots \end{aligned} \quad (123)$$

y así sucesivamente. De esta manera queda

$$S_{l,m>0} = N(l, m) P_{l,m}(\cos \theta) \cos(m\varphi) \quad (124)$$

$$S_{l,m<0} = N(l, m) P_{l,|m|}(\cos \theta) \sin(|m|\varphi) \quad (125)$$

### A. Propiedades

$$Y_l^m(-\hat{r}) = (-1)^l Y_l^m(\hat{r})$$

$$Y_l^m(\pi - \theta, \pi + \varphi) = (-1)^l Y_l^m(\theta, \varphi)$$

$$Y_l^{m*}(\hat{r}) = (-1)^m Y_l^m(\hat{r})$$

$$Y_{l_1}^{m_1}(\hat{r}) Y_{l_2}^{m_2}(\hat{r}) = \sum_{lm} D_{l_1 l_2 l}^{m_1 m_2 m} Y_l^{m*}(\hat{r}) \quad (126)$$

$$D_{l_1 l_2 l}^{m_1 m_2 m} = \sqrt{\frac{(2l_1+1)(2l_2+1)(2l_3+1)}{4\pi}} \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & l \\ m_1 & m_2 & m \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (127)$$

$$\int d\hat{r} Y_{l_1}^{m_1}(\hat{r}) Y_{l_2}^{m_2}(\hat{r}) Y_{l_3}^{m_3} = D_{l_1 l_2 l_3}^{m_1 m_2 m_3} \quad (128)$$

Los coeficientes de Clebsch Gordan son

$$C_{m_1 m_2 -m}^{l_1 l_2 l} = \frac{(-1)^{l_1-l_2-m}}{\sqrt{2l+1}} \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & l \\ m_1 & m_2 & m \end{pmatrix} \quad (129)$$

Las ppales leyes de adiciones son

$$\sum_{m=-l}^l Y_l^{m*}(\hat{r}) Y_l^m(\hat{r}) = \frac{2l+1}{4\pi}, \quad (130)$$

$$\sum_{m=-l}^l Y_l^{m*}(\theta_1, \varphi_1) Y_l^m(\theta_2, \varphi_2) = \frac{2l+1}{4\pi} P_l(\cos \omega) \quad (131)$$

$$\cos \omega = \cos \theta_1 \cos \theta_2 + \sin \theta_1 \sin \theta_2 \cos(\varphi_1 - \varphi_2) \quad (132)$$

$$\sum_{l=0}^{\infty} Y_l^{m*}(\hat{r}) Y_l^m(\hat{r}) = \frac{\delta(\cos \theta_1 - \cos \theta_2)}{2\pi} e^{im(\varphi_1 - \varphi_2)} \quad (133)$$

### VIII. APENDICE 3. LA FUNCIÓN HIPEGEOMÉTRICA

En general se define

$${}_pF_q(a_1, \dots, a_p; b_1, \dots, b_q; z) = 1 + \frac{a_1 \dots a_p}{b_1 \dots b_q} z \quad (134)$$

$$+ \frac{a_1(a_1+1) \dots a_p(a_p+1)}{b_1(b_1+1) \dots b_q(b_q+1)} \frac{z^2}{2!} + \dots \quad (135)$$

Notemos que si alguno de los coeficientes  $a_1, \dots, a_p$  es entero negativo, digamos  $-n$ , entonces la serie es finita: es polinomio de grado  $n$ .

La función hipergeométrica degenerada  $p = q = 1$ ; es simplemente

$${}_1F_1(a, b; z) = 1 + \frac{a}{b} z + \frac{a(a+1)}{b(b+1)} \frac{z^2}{2!} + \frac{a(a+1)(a+2)}{b(b+1)(b+2)} \frac{z^3}{3!} + \dots \quad (136)$$

La de Gauss es tal vez la mas conocida y resulta ser

$${}_2F_1(a, b; c; z) = 1 + \frac{a}{c} z + \frac{a(a+1)b(b+1)}{c(c+1)} \frac{z^2}{2!} + \frac{a(a+1)(a+2)b(b+1)(b+2)}{c(c+1)(c+2)} \frac{z^3}{3!} + \dots \quad (137)$$

Para las del tipo  ${}_pF_p$ , sus series son convergentes para cualquier valor de  $z$ . Las del tipo  ${}_{p+1}F_p$  sus series son convergentes sólo para  $|z| < 1$  y necesita de continuidades analíticas para  $|z| > 1$ . Una gran cantidad de funciones especiales se pueden poner como hipergeometricas.

En términos de la  ${}_1F_1$  se pueden poner las de Bessel esféricas, Laguerre, gamma incompleta, exponenciales, trigonométricas, hyperbólicas, Hermite, error integrals, etc.

En términos de la  ${}_2F_1$  se pueden poner las de Chebyshev, Gegenbauer, Jacobi, logaritmicas, inversas trigonométricas, etc. Todas tienen representaciones integrales y una batería de propiedades de recurrencias. Las hay también de muchas variables y de varias formas (del tipo  $\Phi_1, \Phi_2, \Phi_3,$  etc). Las hipergeométricas son a su vez generalizaciones de las de Meijer (G) y McDonald (E).

### A. Límite asintótico de la hipergeométrica confluyente o degenerada

La función hipergeométrica degenerada

$${}_1F_1(a, b, z) = 1 + \frac{a}{b}z + \frac{a(a+1)}{b(b+1)} \frac{z^2}{2!} + \frac{a(a+1)(a+2)}{b(b+1)(b+2)} \frac{z^3}{3!} + \dots \quad (138)$$

tiende cuando  $|z| \rightarrow \infty$ , al siguiente límite

$$\begin{aligned} {}_1F_1(a, b, z) &\rightarrow \frac{\Gamma(b)}{\Gamma(b-a)} \exp\{-a \ln(-z)\} [1 + O(1/z)] + \\ &\frac{\Gamma(b)}{\Gamma(a)} \exp\{z + (a-b) \ln(z)\} [1 + O(1/z)] \end{aligned} \quad (139)$$

En particular para el continuo Coulombiano para  $x = ikr \pm i \vec{k} \cdot \vec{r} \in \text{Re}^+$ , resulta

$$\exp\{-ia \ln(-ix)\} = -ia(\ln x - i\pi/2) = -ia \ln x - a\pi/2 \quad (140)$$

$$(ia - 1) \ln(ix) = (ia - 1)(\ln x + i\pi/2) = \quad (141)$$

$$= (ia - 1) \ln x - a\pi/2 - i\pi/2 \quad (142)$$

$$\begin{aligned} {}_1F_1(ia, 1, ix) &\rightarrow \frac{\exp(-a\pi/2)}{\Gamma(1-ia)} \exp\{-ia \ln x\} \\ &+ \frac{a \exp(-a\pi/2)}{\Gamma(1+ia)} \frac{\exp(ix)}{x} \exp\{ia \ln x\} \end{aligned} \quad (143)$$

Introduciendo la constante de normalización tenemos

$$\begin{aligned} \exp(a\pi/2) \Gamma(1-ia) {}_1F_1(ia, 1, ix) &\rightarrow \exp\{-ia \ln x\} \\ &+ a \exp(2i\sigma_0) \frac{\exp(ix)}{x} \exp\{ia \ln x\} \end{aligned} \quad (144)$$

with  $\sigma_0 = \arg\{\Gamma(1 + ia)\}$ . donde hemos usado:  $\exp(-i\pi/2) = -i$ . Multiplicandolo con la onda plana nos queda

$$\begin{aligned}\Psi_{\vec{k}}^{\pm}(\vec{r}) &= \frac{\overbrace{\exp(i\vec{k}\cdot\vec{r})}^{\psi_{\vec{k}}(\vec{r})}}{(2\pi)^{3/2}} \exp(a\pi/2)\Gamma(1-ia) {}_1F_1(ia, 1, ikr \pm i\vec{k}\cdot\vec{r}) \\ &\rightarrow \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) \exp\{-ia \ln x\} + a \frac{\exp(2i\sigma_0)}{(2\pi)^{3/2}} \frac{\exp(ikr)}{kr} \frac{\exp\{ia \ln x\}}{(1 - \cos(\widehat{k}\cdot\widehat{r}))}\end{aligned}\quad (145)$$

## B. Kummer transformation

The following identity holds

$${}_1F_1(a, b, z) = e^z {}_1F_1(b-a, b, -z) \quad (146)$$

## IX. APENDICE 4. ALGUNAS INTEGRALES DE INTERES

Es facil calcular

$$L_0 = \int d\vec{r} \frac{1}{r} \exp(-zr + i\vec{q}\cdot\vec{r}) = \frac{4\pi}{z^2 + q^2} \quad (147)$$

A partir de aqui salen otras segun la derivación paramétrica

$$L_n = \int d\vec{r} \frac{r^n}{r} \exp(-zr + i\vec{q}\cdot\vec{r}) = \left(-\frac{\partial}{\partial z}\right)^n L_0 \quad (148)$$

$$L_{0j} = \int d\vec{r} \frac{1}{r} x^j \exp(-zr + i\vec{q}\cdot\vec{r}) = \left(\frac{1}{i} \frac{\partial}{\partial q_x}\right)^j L_0, \text{ etc.} \quad (149)$$

Otra integral es

$$L_2 = \int d\vec{u} \frac{\exp(i\vec{u}\cdot\vec{x})}{u^2 - (k \pm i\epsilon)^2} \xrightarrow{\epsilon \rightarrow 0} 2\pi^2 \frac{\exp(\pm ikx)}{x} \quad (150)$$

que se resuelve con la técnica de residuos.